

10/522750

Rec'd PCT/PTO 28 JAN 2005  
PCT/JPO3/10738

26.08.03

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

REC'D 10 OCT 2003

WFO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年 8月27日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-246568  
[ST. 10/C]: [JP2002-246568]

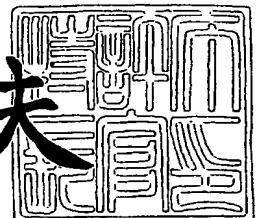
出 願 人  
Applicant(s): 三井化学株式会社

**PRIORITY DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH  
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年 9月25日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 P0001411

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 23/10

【発明者】

    【住所又は居所】 千葉県市原市千種海岸 3 三井化学株式会社内

    【氏名】 今井 正

【特許出願人】

    【識別番号】 000005887

    【氏名又は名称】 三井化学株式会社

    【代表者】 中西 宏幸

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 005278

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性エラストマーおよびその成形体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

ゴム、樹脂および軟化剤よりなる熱可塑性エラストマーであって、該エラストマー中のゴム、樹脂および軟化剤の合計 100 重量部に対するシンジオタクティックペンタッド分率が 0.6 以上であるシンジオタクティックポリプロピレン (C) の含有量が 0.5～10 重量部であることを特徴とする熱可塑性エラストマー。

【請求項 2】

熱可塑性エラストマーが、ゴム成分 (A) とアイソタクティックポリプロピレン (B)、シンジオタクティックポリプロピレン (C) および軟化剤 (D) を、架橋剤 (E) の存在下に動的に熱処理することにより得られるものであることを特徴とする請求項 1 に記載の熱可塑性エラストマー。

【請求項 3】

ゴム成分 (A) がエチレン・プロピレン共重合体ゴム (A1) エチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴム (A2) のうちから選ばれる少なくとも 1 種以上のゴムであることを特徴とする請求項 2 に記載の熱可塑性エラストマー

【請求項 4】

架橋剤 (E) が有機過酸化物であることを特徴とする請求項 2 に記載の熱可塑性エラストマー。

【請求項 5】

請求項 1～4 のいずれかに記載の熱可塑性エラストマーを押出成形加工してなる成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、オレフィン系熱可塑性エラストマーおよびその成形体に関し、押出成形により製造される製品に好適な熱可塑性エラストマーおよびその成形体に関

する。

#### 【0002】

##### 【発明の技術的背景】

従来、一般的に、自動車部品あるいは電気・電子部品、建築部品としてエチレン・プロピレン・非共役ジエン三元共重合体（EPDM）のゴム配合物からなる押出加硫成形品が低硬度かつゴム弾性が要求される部品において用いられてきた。

#### 【0003】

他方、いろいろな用途でのシール用材料として、エチレン・プロピレン・非共役ジエン三元共重合体（EPDM）を使用した加硫ゴムに代わって、生産性、環境対応性および軽量化の見地から、加硫工程が不要な熱可塑性エラストマー（組成物）が使用され始めている。

熱可塑性エラストマーの組成に関する技術としては、エチレン・プロピレン（・非共役ジエン）共重合体と結晶性ポリオレフィンとを動的架橋するものが公知の技術であるが、特に物性および成形性を考慮すると結晶性ポリオレフィンとしてアイソタクティックポリプロピレンが用いられてきた。

しかしながら、一般に従来の熱可塑性エラストマーでは、加硫ゴムに比較して圧縮永久歪みを指標とするゴム弾性に劣る点で十分とは言えず、そのゴム弾性を改善しようとして架橋剤等を増量すると成形品の外観が悪化したり、押出成形時に目やにがダイスに付着して成形品外観を悪化させる問題があり、押出成形性が十分ではなかった。

#### 【0004】

##### 【発明の目的】

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題を解決しようとするものであって、従来の熱可塑性エラストマーよりも優れた押出成形性が得られる熱可塑性エラストマーおよびその成形体を提供することを目的としている。

#### 【0005】

##### 【発明の概要】

#### 【0006】

本発明の熱可塑性エラストマーは、ゴム、樹脂および軟化剤よりなる熱可塑性エラストマーであって、該エラストマー中のゴム、樹脂および軟化剤の合計100重量部に対するシンジオタクティックペンタッド分率が0.6以上であるシンジオタクティックポリプロピレン（C）の含有量が0.5～10重量部であることを特徴としている。

前記樹脂は全部がシンジオタクティックペンタッド分率が0.6以上であるシンジオタクティックポリプロピレン（C）でもよいし、あるいはシンジオタクティックペンタッド分率が0.6以上であるシンジオタクティックポリプロピレン（C）と他の樹脂からなってもよい。他の樹脂としてはアイソタクチックポリプロピレン（B）が好ましい。

前記熱可塑性エラストマーは、ゴム成分（A）とアイソタクティックポリプロピレン（B）、シンジオタクティックポリプロピレン（C）、軟化剤（D）を、架橋剤（E）の存在下に動的に熱処理することにより得られるものであるのが好ましい。さらに前記ゴム成分（A）はエチレン・プロピレン共重合体ゴム（A1）エチレン・プロピレン・ジエン共重合体ゴム（A2）のうちから選ばれる少なくとも1種以上であるのが好ましく、架橋剤（E）は、有機過酸化物であることが好ましい。また、本発明の成形体は、前記熱可塑性エラストマーを成形加工してなる成形体であることを特徴としている。

#### 【発明の具体的説明】

##### 【0007】

熱可塑性エラストマーとは、ゴムと類似の物理的性質、たとえば柔軟性や反発弾性を有し、通常のゴムと対照的に熱可塑性プラスチックとして加工できるものであり、このような説明は、たとえば高分子大辞典（丸善株式会社、1994年刊）においてなされている。

##### 【0008】

本発明に係る熱可塑性エラストマーについて説明する。

本発明に係る熱可塑性エラストマーとしては、オレフィン系、スチレン系、塩ビ系、ウレタン系、エステル系、アミド系等が挙げられるが、オレフィン系樹脂と、架橋されたオレフィン系ゴム、さらに軟化剤とを含有するオレフィン系の組

成物であることが好ましい。さらに、ゴム成分 (A)、アイソタクティックポリプロピレン (B)、シンジオタクティックポリプロピレン (C)、軟化剤 (D) を成分とした場合が特に好ましい。

#### 【0009】

##### ゴム成分 (A)

本発明で用いられるゴム成分 (A) としては、ガラス転移温度 ( $T_g$ ) が  $-30^{\circ}\text{C}$  以下であることが好ましい。また、本発明で用いられるゴム成分 (A) としては、DSC法により求められる結晶化度が10%未満であることが好ましい。

このようなゴム成分 (A) としては、例えばポリブタジエン、ポリ (スチレン-ブタジエン)、ポリ (アクリロニトリル-ブタジエン) 等のジエン系ゴム及び上記ジエン系ゴムを水素添加した飽和ゴム、イソプレンゴム、クロロプレンゴム、ポリアクリル酸ブチル等のアクリル系ゴム及びエチレン-プロピレン共重合体ゴム、エチレン-プロピレン-ジエンモノマー共重合体ゴム、エチレン-オクテン共重合体ゴム等の架橋ゴムまたは非架橋ゴム、並びに上記ゴム成分を含有する熱可塑性エラストマー等を挙げることができる。

#### 【0010】

ゴム成分 (A) の中でも、特にエチレン・ $\alpha$ -オレフィン (・非共役ポリエン) 共重合体ゴムが好ましい。

#### 【0011】

本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン (・非共役ポリエン) 共重合体ゴムは、エチレンと $\alpha$ -オレフィンと必要に応じて非共役ポリエンとの共重合体ゴムであって、たとえばエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (A1)、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴム (A2) が挙げられる。

#### 【0012】

本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (A1) は、エチレン、炭素原子数3~20の $\alpha$ -オレフィンおよび非共役ポリエンからなるオレフィン系ゴムである。

#### 【0013】

炭素原子数 3～20 の  $\alpha$ -オレフィンとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、4-メチルペンテン-1、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチルデセン-1、11-メチルドデセン-1、12-エチルテトラデセン-1などが挙げられる。中でも、プロピレン、1-ブテン、4-メチルペンテン-1、1-ヘキセン、1-オクテンが好ましい。とりわけプロピレンが好ましい。

#### 【0014】

これらの  $\alpha$ -オレフィンは、単独で、または2種以上組合わせて用いられる。また、非共役ポリエンとしては、具体的には、

1,4-ヘキサジエン、3-メチル-1,4-ヘキサジエン、4-メチル-1,4-ヘキサジエン、5-メチル-1,4-ヘキサジエン、4,5-ジメチル-1,4-ヘキサジエン、7-メチル-1,6-オクタジエン、8-メチル-4-エチリデン-1,7-ノナジエン、4-エチリデン-1,7-ウンデカジエン等の鎖状非共役ジエン；

メチルテトラヒドロインデン、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-メチレン-2-ノルボルネン、5-イソプロピリデン-2-ノルボルネン、5-ビニリデン-2-ノルボルネン、6-クロロメチル-5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、5-イソプロペニル-2-ノルボルネン、5-イソブテニル-2-ノルボルネン、シクロペンタジエン、ノルボルナジエン等の環状非共役ジエン；

2,3-ジイソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-エチリデン-3-イソプロピリデン-5-ノルボルネン、2-プロペニル-2,2-ノルボルナジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ナノジエン等のトリエンなどが挙げられる。中でも、5-エチリデン-2-ノルボルネン、5-ビニル-2-ノルボルネン、シクロペンタジエン、4-エチリデン-8-メチル-1,7-ナノジエンが好ましい。

#### 【0015】

本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム(A1)は、エチレンから誘導される構成単位含量(エチレン含量)が50モル%以上、通常50～90モル%、好ましくは60～85モル%であり、炭素原子数3～20の $\alpha$ -オレフィンから誘導される構成単位含量( $\alpha$ -オレフィン含量

）が50モル%以下、通常50～10モル%、好ましくは40～15モル%であり、非共役ポリエン含量がヨウ素価で通常0.1～30、好ましくは0.1～25である。ただし、エチレン含量と $\alpha$ -オレフィン含量の合計は100モル%とする。なお、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（A1）の組成は、 $^{13}\text{C}$ -NMRによる測定で求められる。

#### 【0016】

本発明で用いられるエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体（A1）は、その製造の際に軟化剤好ましくは鉱物油系軟化剤を配合した、いわゆる油展ゴムであってもよい。鉱物油系軟化剤としては、従来公知の鉱物油系軟化剤たとえばパラフィン系プロセスオイルなどが挙げられる。

また、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（A1）のムーニー粘度  $[\text{ML}_{1+4}(100^\circ\text{C})]$  は、通常10～250、好ましくは30～150である。

#### 【0017】

上記のようなエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム（A1）は、従来公知の方法により製造することができる。

#### 【0018】

また、本発明のエチレンと $\alpha$ -オレフィンと必要に応じて非共役ポリエンとの共重合体ゴムとしては、エチレンと炭素原子数3～20、好ましくは3～12、さらに好ましくは3～8の $\alpha$ -オレフィンとを共重合したエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴム（A2）を用いることもできる。

このようなエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体（A2）としては、具体的には、エチレン・プロピレン共重合体ゴム（EPR）、エチレン・1-ブテン共重合体ゴム（EBR）、エチレン・1-オクテン共重合体ゴム（EOR）などを挙げる事ができる。

#### 【0019】

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴム（A2）のメルトフローレート（MFR；ASTM D 1238,  $190^\circ\text{C}$ 、2.16kg荷重）は、通常0.1～100 g/10分、好ましくは0.2～50 g/10分、さらに好ましくは0.5～30 g/10分で



あることが望ましい。

エチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴム (A2) を構成する  $\alpha$ -オレフィンは、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (A1) を構成する  $\alpha$ -オレフィンと同じである。共重合体ゴム (A2) は、エチレンから誘導される構成単位含量 (エチレン含量) が 50 モル%以上、通常 50~90 モル%、好ましくは 60~85 モル%であり、炭素原子数 3~20 の  $\alpha$ -オレフィンから誘導される構成単位含量 ( $\alpha$ -オレフィン含量) が 50 モル%以下、通常 50~10 モル%、好ましくは 40~15 モル%である。

#### 【0020】

エチレンと  $\alpha$ -オレフィンと必要に応じて非共役ポリエンとの共重合体ゴムは、1 種以上のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (A1) のみからなっているとしてもよく、1 種以上のエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴム (A2) のみからなっているとしてもよく、また、(A1) と (A2) とを併用してもよい。その場合、(A1) と (A2) との比率については、特に制限はないが、たとえばエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴム (A2) は、エチレン・ $\alpha$ -オレフィン・非共役ポリエン共重合体ゴム (A1) およびエチレン・ $\alpha$ -オレフィン共重合体ゴム (A2) の合計量 100 重量部に対して、50 重量部以下、通常は 10~50 重量部の量で用いられる。

上記のようなゴム成分の配合量は、ゴム成分 (A)、樹脂成分、軟化剤 (D) の合計量 100 重量部に対して、5~95 重量部、好ましくは 10~90 重量部、さらに好ましくは 15~85 重量部である。この共重合体ゴム (A1) および共重合体ゴム (A2) を上記割合で用いると、適度な柔らかさ (硬さ) を有する熱可塑性エラストマー組成物が得られる。

#### 【0021】

##### アイソタクティックポリプロピレン (B)

本発明では、シンジオタクティックポリプロピレン (C) とともに、他の樹脂を用いてもよく、このような樹脂として、アイソタクティックポリプロピレン (B) が好ましい。

アイソタクティックポリプロピレン (B) は、プロピレン単独重合体、プロピレ

ンとエチレンおよび／または炭素原子数4～20の $\alpha$ -オレフィンとをランダム共重合あるいはブロック共重合したプロピレン共重合体である。

#### 【0022】

炭素原子数4～20の $\alpha$ -オレフィンとしては、具体的には、1-ブテン、4-メチルペンテン-1、1-ヘキセン、1-ヘプテン、1-オクテン、1-ノネン、1-デセン、1-ウンデセン、1-ドデセン、1-トリデセン、1-テトラデセン、1-ペンタデセン、1-ヘキサデセン、1-ヘプタデセン、1-ノナデセン、1-エイコセン、9-メチルデセン-1、11-メチルドデセン-1、12-エチルテトラデセン-1などが挙げられる。

#### 【0023】

プロピレンと共重合させるモノマーとしては、エチレン、1-ブテンが好ましい。これらの $\alpha$ -オレフィンは、1種単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。

このプロピレン共重合体におけるプロピレンから誘導される構成単位含量（プロピレン含量）は、通常50～90重量%、好ましくは55～85重量%であり、モノマーから誘導される構成単位含量（モノマー含量）は、通常50～10重量%、好ましくは45～15重量%である。なお、プロピレン共重合体の組成は、 $^{13}\text{C}$ -NMRによる測定で求められる。

本発明に用いられるアイソタクティックポリプロピレン（B）は、公知の重合方法により製造することができる。あるいは市販のものを入手して使用することもできる。

特に $^{13}\text{C}$ -NMRにより測定されるアイソタクティックペンタッド分率が0.8以上のものが好ましい。

#### 【0024】

アイソタクティックポリプロピレン（B）は、メルトフローレート（MFR；ASTM D 1238, 230°C、荷重2.16kg）が通常0.01～100g/10分、好ましくは0.1～80g/10分、さらに好ましくは0.3～60g/10分であることが望ましい。

#### 【0025】

アイソタクティックポリプロピレン（B）は、ゴム成分（A）、樹脂成分、軟

化剤 (D) の合計量 100 重量部に対して、4.5～85 重量部、好ましくは 7.5～80 重量部、さらに好ましくは 10～75 重量部の割合で用いられる。ポリプロピレン (C) を上記範囲内の割合で用いると、適度な柔らかさ (硬さ) を有し、熱可塑性エラストマーとして十分な流動性をもつ熱可塑性エラストマー組成物が得られる。

### 【0026】

#### シンジオタクティックポリプロピレン (C)

本発明においてシンジオタクティックポリプロピレンは、 $^{13}\text{C}$ -NMR で測定したシンジオタクティックペンタッド分率が 0.60 以上であり、好ましくは 0.65 以上の高立体規則性のものが利用できる。

また、シンジオタクティックポリプロピレンとしては、シンジオタクティックポリプロピレン構造のプロピレン単独重合体のみならず、プロピレンとエチレンまたは炭素数 4 以上の  $\alpha$ -オレフィンとの共重合体も利用できる。共重合体中の他のオレフィンとしてのエチレンまたは炭素数 4 以上の  $\alpha$ -オレフィンの含量としては 6 重量部以下のものが好ましく利用される。

シンジオタクティックポリプロピレンまたは共重合体を製造するに用いる触媒としては、前述の文献に記載された化合物の他に特開平 2-41303 号公報、特開平 2-41305 号公報、特開平 3-179005 号公報、特開平 3-179006 号公報、特開平 4-69394 号公報に記載されているような互いに非対称な配位子を有する架橋型遷移金属化合物および助触媒からなるような触媒を挙げることができるが、異なる構造の触媒であっても  $^{13}\text{C}$ -NMR によって測定されるシンジオタクティックペンタッド分率が 0.6 以上のポリプロピレンを製造できるものであれば利用できる。

遷移金属触媒に対する助触媒 (好ましくはアルミノキサン) の使用割合としては通常 10～1000000 モル倍、好ましくは 50～5000 モル倍である。また重合条件については特に制限はなく不活性媒体を用いる溶媒重合法、あるいは実質的に不活性媒体の存在しない塊状重合法、気相重合法も利用できる。重合温度としては  $-100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、重合圧力としては常圧～ $100\text{ kg/cm}^2$  -G で行うのが一般的である。好ましくは  $0\sim 100^{\circ}\text{C}$ 、常圧～ $50\text{ kg/cm}^2$  -G で行うのが一般的である。

cm<sup>2</sup> - Gである。

これらシンジオタクティックポリプロピレンの分子量としては230℃、2.16kg荷重で測定したメルトフローインデックスが0.01~100g/10分、好ましくは0.05~50g/10分の範囲の比較的分子量が高いものを利用すると押出成形物の物性の点で好ましい。

本発明で使用されるシンジオタクティックポリプロピレンには必要に応じて公知の添加剤、例えばブロッキング防止剤、滑剤、結晶核剤、紫外線吸収剤、熱安定剤、耐候安定剤、耐放射線剤、顔料、染料等を添加してもよい。

#### 【0027】

本発明に係るシンジオタクティックポリプロピレン (C) は、ゴム成分 (A)、樹脂成分、軟化剤 (D) の合計量100重量部に対して、0.5~10重量部、好ましくは1~9重量部、さらに好ましくは1.5~8.5重量部の割合で用いられる。シンジオタクティックポリプロピレンが上記範囲であると、押出成形時にガイドロールに成形品が巻き付きにくくなるため成形性がよく、かつ目やにの発生が少ないので好ましい。

#### 【0028】

##### 架橋剤 (E)

本発明に係る熱可塑性エラストマーは、上記ゴム成分 (A) と樹脂成分と軟化剤成分 (D) からなるブレンド物を、架橋剤 (E) の存在下に、動的に熱処理することによって調製することが好ましい。しかし、必要に応じて架橋剤 (E) の非存在下に、ブレンド物を動的に熱処理することによって調製することも可能である。

#### 【0029】

本発明で用いられる架橋剤 (E) としては、たとえば有機過酸化物、イオウ、イオウ化合物、フェノール樹脂等のフェノール系加硫剤などが挙げられるが、中でも有機過酸化物が好ましく用いられる。

有機過酸化物としては、具体的には、ジクミルペルオキシド、ジ-tert-ブチルペルオキシド、2,5-ジメチル-2,5-ジ-(tert-ブチルペルオキシ)ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5-ジ(tert-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3、1,3-ビス(te

rt- ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼン、1,1-ビス (tert- ブチルペルオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、n-ブチル-4,4- ビス (tert- ブチルペルオキシ) バレレート、ベンゾイルペルオキシド、p-クロロベンゾイルペルオキシド、2,4-ジクロロベンゾイルペルオキシド、tert- ブチルペルオキシベンゾエート、tert- ブチルペルベンゾエート、tert- ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート、ジアセチルペルオキシド、ラウロイルペルオキシド、tert- ブチルクミルペルオキシドなどが挙げられる。

### 【0030】

中でも、臭気性、スコーチ安定性の点で2,5-ジメチル-2,5- ジ (tert- ブチルペルオキシ) ヘキサン、2,5-ジメチル-2,5- ジ (tert- ブチルペルオキシ) ヘキシン-3、1,3-ビス (tert- ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼン、1,1-ビス (tert- ブチルペルオキシ) -3,3,5- トリメチルシクロヘキサンおよびn-ブチル-4,4- ビス (tert- ブチルペルオキシ) バレレートが好ましく、中でも1,3-ビス (tert- ブチルペルオキシイソプロピル) ベンゼンが最も好ましい。

### 【0031】

この有機過酸化物は、ゴム (A) と樹脂成分と軟化剤 (D) の合計量100重量部に対して、通常0.01~1.0重量部、好ましくは約0.03~0.9重量部の割合で用いられる。有機過酸化物を上記割合で用いると、ゴム成分 (A) が架橋している熱可塑性エラストマー組成物が得られ、耐熱性、引張特性、弾性回復性、反撥弾性等のゴムの性質および強度が十分な成形体を得られる。また、この組成物は成形性に優れている。

### 【0032】

本発明においては、前記有機過酸化物による架橋処理に際し、硫黄、p-キノンジオキシム、p,p'-ジベンゾイルキノンジオキシム、N-メチル-N,4-ジニトロソアニリン、ニトロベンゼン、ジフェニルグアニジン、トリメチロールプロパン-N,N'-m-フェニレンジマレイミド等の架橋助剤、あるいはジビニルベンゼン、トリアリルシアヌレート、エレチングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、ポリエチレングリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、アリルメタクリレート等の多官能性メタクリ

レートモノマー、ビニルブチレートまたはビニルステアレート等の多官能性ビニルモノマーを配合することができる。このような化合物により、均一かつ緩和な架橋反応が期待できる。特に、本発明においてはジビニルベンゼンを用いると、取扱い易さ、前記被処理物の主成分たるゴム成分（A）、アイソタクティックポリプロピレン（B）およびシンジオタクティックポリプロピレン（C）等の樹脂成分への相溶性が良好であり、かつ有機ペルオキシド可溶化作用を有し、有機過酸化物の分散助剤として働くため、熱処理による架橋効果が均質で、流動性と物性のバランスのとれた組成物が得られるため最も好ましい。

### 【0033】

本発明においては、このような架橋助剤もしくは多官能性ビニルモノマーの配合量は、ゴム成分（A）、樹脂成分、軟化剤（D）の合計量100重量%に対して、通常、0.01～1.0重量%、特に0.03～0.9重量%の範囲が好ましく、この範囲内で架橋助剤もしくは多官能性ビニルモノマーを配合することにより、流動性に優れ、かつ、組成物を加工成形する際の熱履歴により物性の変化をもたらさない組成物が得られる。

### 【0034】

#### 軟化剤（D）

流動性や硬度の調整剤として軟化剤が用いられる。

具体的には、

プロセスオイル、潤滑油、パラフィン、流動パラフィン、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、石油アスファルト、ワセリン等の石油系軟化剤；  
コールタール、コールタールピッチ等のコールタール系軟化剤；  
ヒマシ油、アマニ油、ナタネ油、大豆油、椰子油等の脂肪油系軟化剤；  
トール油；  
サブ、（ファクチス）；  
蜜ロウ、カルナウバロウ、ラノリン等のロウ類；  
リシノール酸、パルミチン酸、ステアリン酸、ステアリン酸バリウム、ステアリン酸カルシウム、ラウリン酸亜鉛等の脂肪酸および脂肪酸塩；  
ナフテン酸；

パイン油、ロジンまたはその誘導体；

テルペン樹脂、石油樹脂、クマロンインデン樹脂、アタクチックポリプロピレン等の合成高分子物質；

ジオクチルフタレート、ジオクチルアジペート、ジオクチルセバケート等のエステル系軟化剤；

マイクロクリスタリンワックス、液状ポリブタジエン、変性液状ポリブタジエン、液状ポリイソプレン、末端変性ポリイソプレン、水添末端変性ポリイソプレン、液状チオコール、炭化水素系合成潤滑油などが挙げられる。中でも、石油系軟化剤、特にプロセスオイルが好ましく用いられる。

本発明においては、このような軟化剤（D）の配合量は、ゴム成分（A）、樹脂成分および軟化剤（D）の合計量100重量部に対して、通常、1～60重量部、特に5～50重量部の範囲が好ましい。

#### 【0035】

##### その他の成分

本発明に係る熱可塑性エラストマー組成物中に、必要に応じて、スリップ剤、充填剤、酸化防止剤、耐候安定剤、着色剤等の添加剤を、本発明の目的を損わない範囲で配合することができる。

上記スリップ剤としては、たとえば脂肪酸アミド、シリコンオイル、グリセリン、ワックス、パラフィン系オイルなどが挙げられる。

また、流動性や硬度の調整剤として軟化剤を動的に熱処理した後に添加しても良い。

#### 【0036】

充填剤としては、従来公知の充填剤、具体的には、カーボンブラック、クレイ、タルク、炭酸カルシウム、カオリン、ケイソウ土、シリカ、アルミナ、グラファイト、ガラス繊維などが挙げられる。

#### 【0037】

本発明の熱可塑性エラストマーとしては、例えば次の（1）～（4）の製法により得られたものを挙げることができ、（1）の製法により得られたエラストマーが好ましい。

(1) ゴム、シンジオタクティックポリプロピレン、その他の樹脂、軟化剤を配合して動的架橋した熱可塑性エラストマー。

(2) 動的架橋して得られる熱可塑性エラストマーにシンジオタクティックポリプロピレンを後でブレンドした熱可塑性エラストマー。

(3) ゴム、シンジオタクティックポリプロピレン、その他の樹脂、軟化剤をブレンドした熱可塑性エラストマー。

(4) 動的架橋していない熱可塑性エラストマーにシンジオタクティックポリプロピレンを後でブレンドした熱可塑性エラストマー。

#### 【0038】

より好ましくは、本発明の熱可塑性エラストマーは、ゴム成分 (A) 5～95 重量部とアイソタクティックポリプロピレン (B) 4.5～85 重量部およびシンジオタクティックポリプロピレン (C) 0.5～10 重量部、軟化剤 (D) 1.0～60 重量部 [成分 (A)、(B)、(C)、(D) の合計量は 100 重量部である] とを架橋してなる。架橋方法については特には制限はないが、上記架橋剤 (E) を前記したような量の存在下に、動的に熱処理する方法が例示される。

#### 【0039】

ここに、「動的に熱処理する」とは、熔融状態で混練することをいう (以下、同じ。)

本発明における動的な熱処理は、非開放型の装置中で行なうことが好ましく、また窒素、炭酸ガス等の不活性ガス雰囲気下で行なうことが好ましい。

その混練温度は、通常 150～280℃、好ましくは 170～240℃である。混練時間は、通常 1～20 分間、好ましくは 3～10 分間である。また、加えられる剪断力は、剪断速度として 10～100, 000 sec<sup>-1</sup>、好ましくは 100～50, 000 sec<sup>-1</sup> である。

#### 【0040】

混練装置としては、ミキシングロール、インテンシブミキサー (たとえばバンバリーミキサー、ニーダー)、一軸または二軸押出機等を用い得るが、非開放型の装置が好ましい。



本発明によれば、上述した動的な熱処理によって、ゴム成分（A）が架橋した状態の熱可塑性エラストマー組成物が得られる。

#### 【0041】

上記のようにして得られる、本発明に係る熱可塑性エラストマーのメルトフローレート（MFR；ASTM D 1238, 230℃、10kg荷重）は、通常0.01～1000g/10分、好ましくは0.05～100g/10分、さらに好ましくは0.1～70g/10分である。メルトフローレートが上記範囲内にある熱可塑性エラストマーは、成形性に優れている。

#### 【0042】

##### 【発明の効果】

本発明に係る熱可塑性エラストマーは、押出成形性に優れているので、容易に目的とする成形品に成形することができる。成形品としては、自動車部品、工業機械部品、電気電子部品、土木建築部品、医療部品などの用途に供され、柔軟性、機械的強度、形状回復性、反撥弾性、高温機械物性などが要求されるものがあげられる。

##### 【実施例】

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明は、これら実施例により何ら限定されるものではない。

なお、実施例および比較例で用いた結晶性ポリプロピレンの融点（ $T_m$ ）、実施例および比較例で得られた熱可塑性エラストマー（TPE）組成物のメルトフローレート（MFR）、実施例および比較例で得られた熱可塑性エラストマー組成物からなる成形体の硬度、引張強度、伸び、圧縮永久歪み（CS）、押出成形性の測定ないし評価は、次の方法に従って行なった。

##### （1）メルトフローレート（MFR）

熱可塑性エラストマー組成物のメルトフローレートは、ASTM D1238に準拠して230℃、10kg荷重で測定した。

##### （2）硬度

硬度は、JIS K6253に準拠して、ショアーA硬度を測定した。

測定は、プレス成形機によりシートを作製し、A型測定器を用い、押針接触後

直ちに目盛りを読み取った。

(3) 引張強度および伸び

J I S K 6 2 5 1 に準拠して、引張試験を下記の条件で行ない、破断時の引張強度と伸びを測定した。

試験は、プレス成形機によりシートを作製し、J I S 3 号試験片を打ち抜き引張速度 5 0 0 mm/分の条件で行なった。

(4) 圧縮永久歪み C S

縦型射出成形機にて直径 2 9 . 0 mm、厚さ 1 2 . 7 mm の円柱状の成形品を製造し、J I S K 6 2 6 2 に準拠して、スパーサーにより 2 5 % 圧縮、7 0 ℃、2 4 時間熱処理を行い、処理後 2 3 ℃ 恒温室で 3 0 分放置した後、厚さを測定した。

(5) 目やに

田辺プラスチック機械(株)社製 5 0 mm  $\phi$  押出機にてベルト状ダイスを設置し、C 1 / C 2 / C 3 / C 4 / C 5 / H / D = 1 6 0 / 1 7 0 / 1 8 0 / 1 9 0 / 1 9 0 / 1 9 0 / 1 9 0 の温度条件にてダイスに付着する目やにの単位押出量当たりの量を測定した。

(6) ガイドロールへの付着

上記押出機にて押出成形時、ダイスよりベルト状の成形体が水槽中に押し出され、水槽内をガイドロールにしたがって連続的に移送された。水槽中のガイドロールに成形品の付着が見られない場合を○、付着が見られる場合を×とした。

【0043】

〔参考例〕

内容積 2 0 0 リットルのオートクレーブをプロピレンで置換した後、常法にしたがって合成したイソプロピルペンタジエニル-1-フルオレンをリチウム化し、四塩化ジルコニウムと反応し再結晶することで得たイソプロピル(シクロペンタジエニル-1-フルオレニル)ジルコニウムジクロリド 0 . 2 g と東ソー・アクゾ(株)社製メチルアミノキサン(重合度 1 6 . 1) 3 0 g を装入し、次いで液状プロピレンを 4 0 k g 装入し、次いで 6 0 ℃ に昇温し該温度で 1 時間重合し、次いでメタノールを 1 k g 装入して脱灰し、次いで未反応のプロピレンをパージ

して濾過して20.0kgのシンジオタクティックポリプロピレンを得た。このポリプロピレンは<sup>13</sup>C-NMRによればシンジオタクティックペンタッド分率は0.793であり、メルトフローインデックス（以下、MIと記す。）は8.2g/10分、1, 2, 4トリクロロベンゼンで測定した重量平均分子量と数平均分子量の比（以下、M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>と記す。）は2.4であった。このシンジオタクティックポリプロピレン100重量部に対して酸化防止剤〔日本チバガイギー（株）製、商品名 Irgaphos 168 0.1重量部、日本チバガイギー（株）製、商品名 イルガノックス1010〕 0.05重量部、エチレンビスステアリルアマイド0.1重量部を配合してして50mmφ単軸押出機で200℃にてペレットを製造した（以下、SPPと略記する。）。SPPのMFRは10.2g/10分（230℃、2.16kgf）であった。

#### 【0044】

##### 〔実施例1〕

ゴム成分として油展エチレン・プロピレン・5-エチリデン-2-ノルボルネン共重合体ゴム〔エチレン含量：78モル%、プロピレン含量：22モル%、ヨウ素価：13、ムーニー粘度〔ML<sub>1+4</sub>（100℃）〕74、油展量：ゴム100重量部に対してパラフィン系プロセスオイル（出光興産（株）製、商品名 PW-380）を62重量部；以下、EPTと略す。〕66重量部とエチレン・プロピレン共重合体（エチレン含量：40モル%、プロピレン含量60モル%、MFR=0.5g/10分（230℃、2.16kgf）10重量部、アイソタクティックポリプロピレン成分としてアイソタクティックホモポリプロピレン（MFR=0.5g/10分（230℃、2.16kgf）、以下PP-1と略す。）7.5重量部とアイソタクティックホモポリプロピレン（MFR=1.5g/10分（230℃、2.16kgf）、以下PP-2と略す。）14重量部、

SPPを2.5重量部、

カーボンブラックマスターバッチ（カーボンブラック40重量%、低密度ポリエチレン60重量%）2.5重量部、

酸化防止剤としてフェノール系酸化防止剤〔日本チバガイギー（株）製、商品

名 イルガノックス 1010] 0.1 重量部と、

耐候剤としてジアゾ系耐候安定剤 [日本チバガイギー (株) 製、商品名 チヌ  
ビン 326] 0.1 重量部と HALS 系耐候安定剤 [三共 (株) 製、商品名 S  
anol LS-770] 0.05 重量部、

滑剤として脂肪酸アミド系滑剤 [ライオン (株) 製、商品名 アーモスリップ CP  
] 0.3 重量部

架橋剤として有機過酸化物 [日本油脂 (株) 製、商品名 パーヘキサ 25B]  
0.28 重量部と、

架橋助剤としてジビニルベンゼン (DVB) 0.21 重量部と  
をヘンシェルミキサーで充分混合し、押出機 [品番 TEM-50、東芝機械 (株) 製、L/D=40、シリンダー温度: C1~C2 120℃、C3~C4  
140℃、C5~C6 180℃、C7~C8 200℃、C9~C12 220℃、ダイス温度: 210℃、スクリュウ回転数: 200 rpm、押出量: 40  
kg/h) にてパラフィン系プロセスオイル [出光興産 (株) 製、商品名 PW-380] 20 重量部をシリンダーに注入しながら造粒を行ない、熱可塑性エラストマー組成物のペレットを得た。

#### 【0045】

このペレット状の熱可塑性エラストマー組成物より得られた成形体とその押出成形性について前記方法に従って評価した。

その結果を表 1 に示す。

#### 【0046】

##### [実施例 2]

実施例 1 において、SPP を 5 重量部と PP-1 を 5 重量部とした以外は実施例 1 と同様に行った。その結果を表 1 に示す。

##### [比較例 1]

実施例 1 において、SPP を添加せず、PP-1 を 10 重量部に変更した以外は、実施例 1 と同様に行った。

その結果を表 1 に示す。

##### [比較例 2]

実施例 1 において、S P P 20 重量部、P P - 1 を 4 重量部、P P - 2 を無添加とした以外は、実施例 1 と同様に行った。

その結果を表 1 に示す。

【表 1】

表 1.

概要		実施例 1	実施例 2	比較例 1	比較例 2
原料	ゴム成分	42.3	42.3	42.3	42.3
	アイソタクティックPP	17.9	15.8	20.0	3.3
	シンジオタクティックPP	2.1	4.2		16.7
	パラフィン系プロセスオイル	37.7	37.7	37.7	37.7
カーボンマスターバッチ添加量		2.5	2.5	2.5	2.5
架橋剤	過酸化物	0.28	0.28	0.28	0.28
	ジビニルベンゼン	0.21	0.21	0.21	0.21
	MFR	39	37	40	21
物性	硬度	72	70	74	69
	引張強度	4.6	4.4	4.4	4.0
	伸び	450	480	390	500
	圧縮永久歪み	45	44	45	46
	目やに	1.9	7.5	14.2	19
押出特性	目やに	無し	無し	無し	有り
	ガイドロールへの密着	無し	無し	無し	有り



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 ゴム弾性、押出成形性に優れた熱可塑性エラストマーおよびその成形体を提供することを目的とする。

【解決手段】 ゴム、樹脂および軟化剤よりなる熱可塑性エラストマーであって、該エラストマー中のゴム、樹脂および軟化剤の合計 1 0 0 重量部に対するシンジオタクティックペンタッド分率が 0. 6 以上であるシンジオタクティックポリプロピレン（C）の含有量が 0. 5 ～ 1 0 重量部であることを特徴とする熱可塑性エラストマー。

前記エラストマーを押出成形加工してなる成形体。



認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2002-246568
受付番号	50201268706
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成14年 8月28日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成14年 8月27日
-------	-------------

次頁無

特願 2002-246568

出願人履歴情報

識別番号

[000005887]

1. 変更年月日

1997年10月 1日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都千代田区霞が関三丁目2番5号

氏 名

三井化学株式会社